新潟ガス田のガス附随水の化学的性質の特殊性

室 住 正 世*

(昭和34年11月28日受理)

Abnormal Characteristics of Brine Water in the Niigata Natural Gas Field

Masayo MUROZUMI

Abstract: Brine from Niigata natural gas field has the abnormal characteristics in the chemical composition of dissolved material and in the isotopic composition of hydrogen of water molecule.

Na/Cl of Niigata brine has extraordinarily smaller value than that of sea water and other brines. The deuterium content determined by T. Chitani and Y. Horibe has abnormally become impoverished in Niigata brine. The ordinary brines have a deuterium content that is comparable to that of sea water.

These facts mean that original Niigata brine has been contaminated by much chloride- and much protium-bearing water during geological ages.

緒 言

油田・ガス田において、油や天然ガスとともに高濃度の塩水が湧出するが、この種の附随水は、油や天然ガスの鉱床の生成と密接な関係があつたものと考えられる。この種の附随水が含有する化学成分の組成は、一般に SO_4^{2-} が少なく、 Cl^- 、 HCO_3^- および Na^+ を主成分とし、 I^- 、 Br^- および HBO_2 等の微量成分の含有量が多く、他の地下水や温泉・鉱泉水とは、かなり違った性格を示すものであることがよく知られている。

この論文では、本邦各地産の附随水の化学的性質、すなわち陰陽両主要成分である Cl^- と Na^+ の含有量比(ミリバルによる比)を既発表の資料によつて統計的に処理し、まず附随水が一般の温泉・鉱泉水と違った Na^+/Cl^- の値をもつことを論じ、ついで新潟ガス田の附随水が、他の油田やガス田の附随水とはかなり相違した Na^+/Cl^- の値をもつものであることを指摘したい。また水自体の性質、すなわち水素の同位元素組成について論じ、新潟ガス田の附随水が軽い水素より成るもので、一般の附随水の組成より著しく逸脱したものであることを示したい。

化学組成の特殊性

まずこの種の附随水に含有される無機化学成分の組成について述べれば、本邦の油田・ガス田の Na^+/Cl^- の値は一般に1より大きく、少なくとも海水値(0.85)より小さいことはほとんどないが(第3図参照)、この図からもわかるように、新潟ガス田の附随水は他のものに較べて小さく、特に海水値より小さいものがあるという特殊性がみいだされる。この種の附随水の起源と、それ以後の地質年代の間に附随水が地層中に貯溜されているうちにうけるイオン交換等による化学組成の変化とを考えた場合、 Na^+/Cl^- の値が海水値より著しく小さいということは特殊なことといわねばならないであろう。すなわち長い地質年代の間に、附随水は地層とイオン交換することによつて、電価の高い Ca^{2+} や Mg^{2+} を失い、その代りに Na^+ を導入していくと考えられるから、 Na^+/Cl^- の値は時間とともに増大していくであろう。つまり、もしその附随水がその履歴中で、 Na^+/Cl^- の値が海水値より著しく小さい特殊な塩水によつて、混合作用をうけるようなことがないなら、附随水の Na^+/Cl^- の値は年代の経過とともに当初の値より増大して、現在の一般附随水のもつ Na^+/Cl^- の値に至つたと考えられよう。した

* 地質調査所技術部地球化学課

がつて新潟ガス田、特に G 4 および G 5 層の附随水の Na^+/Cl^- の値が、一般の附随水に較べ著しく小さく、特に海水値よりも大幅に小さい事実は、甚だ注目されるべきことであつて、この両層に胚胎する附随水のガス鉱床生成当初の性質が他の場合と異なつていたのか、または地質年代の間の履歴が特殊な経験をうけたのか、どちらかを示しているものといえよう。さて、この両層の附随水だけが、

- (1) その上下層の附随水、および一般附随水と、ガス鉱床生成当初の起源を異にしているのか
- (2) 鉱床生成後に特別な外的影響をうけて化学組成に偏りを生じたものか

については、本論文にのべる統計的考察では明らかにすることのできないことであつて、地質学の分野の証拠を併せて解釈されるべきである。しかしここで指摘される附随水の特殊性は、同ガス田に関する研究に対し重要な鍵となり得るものである。

まず温泉・鉱泉をふくめていわゆる「塩水」と呼ばれるもののなかで、附随水が 1 グループとして分類される Na^+/Cl^- の値をもっていることを示すが、統計の資料としては温泉・鉱泉については日本鉱泉誌（厚生省大臣官房国立公園部編、昭和 29 年）により、また油田ガス田の附随水の資料は別⁽¹⁾⁻⁽⁸⁾にもとめた。いわゆる「塩水」の性質として温泉・鉱泉に対して次の規準を仮りに設定した。

- A) Cl^- 含有量が大きいという規準で、他の陰イオンの含有量の多少は問わず、 Cl^- 含有量が 1 g/l 以上のもの。
- B) Cl^- 含有率が大きいという規準で、たとえ Cl^- 含有量が 1 g/l 以下でも、 Cl^- が陰イオン組成の 80 %（ミリバル組成）を越えるもの。

たゞし、A), B) はそれぞれおよそのものであるから、この規準にはずれていても、それに近いものは採用した。この A), B) のいずれかに適うものを抽出し、それらの Na^+/Cl^- と $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ の値を計算した。

第 1 図は、 Na^+/Cl^- の値を横軸に、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ の値を縦軸にとつて塩水の化学組成を示したものである。したがつてこの図では A 点は $\text{Na}^+/\text{Cl}^- = 0$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^- = 1.0$ すなわち陽イオンが Ca^{2+} のみよりなるものを、B 点は陽イオンが Na^+ のみよりなるものを示している、直線 AB 上のもものは $\text{Na}^+/\text{Cl}^- + \text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^- = 1.0$ すなわち Na^+ と Ca^{2+} の和がちょうど Cl^- に当量のものである。三角形 AOB

第 1 図 塩水の分類

内のもものは Cl^- に対し Na^+ と Ca^{2+} の和が不足するもので、特に頂点 O に近いものは酸性泉である。直線 AB より外側のもものは Cl^- に対し Na^+ と Ca^{2+} の和が当量を越えるもので、陰イオンの SO_4^{2-} および HCO_3^- 、特に後者の溶存量が多いものである。この第 1 図は、濃度のもつ要素を除いて、化学組成によつて塩水を分類したこととなる。この図によつて附随水と温泉・鉱泉との差が明瞭である。すなわち一般の温泉・鉱泉は Na^+ と Ca^{2+} の両成分を含有し、 $0.9 < \text{Na}^+/\text{Cl}^- + \text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^- < 1.1$ の範囲内で、直線 AB に沿つて分布していることがわかる。これに対し一般の附随水は底辺 OB 上の延長上に分布していることがわかる。つまり一般の附随水は Cl^- に対し Ca^{2+} をほとんど欠き、そのかわりに Na^+ が著しく多い水であることがわかる。さてこの図では、新潟ガス田の附随水を●印で示してあるが、他の附随水に較べて Na^+ が著しく少なく、 Ca^{2+} が著しく多い特殊性がみいだされる。さて一般の附随水が Ca^{2+} を欠いた OB 線上に分布しているのは、鉱床生成当初の附随水の組成が、かりに第 2 図の E または H で表わされるものであつたとしても、長い地質年代の間に Ca^{2+} が地層とイオン交換し Na^+ を溶出した結果、この図の矢印の方向、OB 軸に接するように組成が変化したためであろう。

さて一般の附随水に較べ、新潟ガス田、主として市街地の G 4 および G 5 層の附随水の化学組成が、いかに異なつているかについて検討してみよう。第 3 図は、 Na^+/Cl^- の値を縦軸に、 Cl^- 濃度を横軸にとつて、同ガス田の各層、各井産の附随水の性質を示したものである。資料は板谷実平氏の報文および新潟県の研究結果によつた。この図にはなお一般附随水の性質も示してあるが、これらのものと比較して新潟ガス田の附随水の

第 2 図 油田ガス田塩水の組成変化の想定図

第 3 図 油田ガス田産塩水の Na^+/Cl^- の値 (ミリバル比)

● 印 新潟ガス田
× 印 秋田県八橋油田

1 小山田(宮崎)	15 声間(北海道)	29 象潟(秋田)
2 江東(東京)	16 勇知(北海道)	30 茨木(茨木)
3 倉安(宮崎)	17 振老(北海道)	31 石狩(北海道)
4 池内(宮崎)	18 豊富(北海道)	32 直江津(新潟)
5 青島(宮崎)	19 舟形(山形)	33 和田(秋田)
6 内海(宮崎)	20 目梨(北海道)	34 横芝(千葉)
7 内の田(宮崎)	21 増幌(北海道)	35, 41 岩船(新潟)
8 諏訪(長野)	22 輕舞(北海道)	36 千葉市(千葉)
9 瀬波(新潟)	23 野田(千葉)	37 内田(千葉)
10 平佐(宮崎)	24 長万部(北海道)	38 智志野(千葉)
11 日南(宮崎)	25 高屋志中(宮崎)	39 東金(千葉)
12 竹内(宮崎)	26 潮(宮崎)	40 海老江(富山)
13 塩鶴(宮崎)	27 厚田(北海道)	42 庶路(北海道)
14 赤江(宮崎)	28 平和島(東京)	43 焼津(静岡)

Na^+/Cl^- の値が、 Cl^- 濃度の全域にわたって著しく小さいことがわかる。また一般の附随水では、 Cl^- 濃度が増大すると Na^+/Cl^- の値が減少し、海水値に近づく傾向があるが、新潟ガス田においては小ささか傾向を異にしており、 Cl^- 濃度が 3~10 g/l の間のもに、 Na^+/Cl^- が海水値より小さいものがあるという特殊性があり、特に Cl^- 濃度が 5~10 g/l のものは Na^+/Cl^- の値が小さいものが多い。ところが Cl^- 濃度がこの両側のものは、ともに Na^+/Cl^- の値が大きく、やゝ一般附随水の性質に近づいている。すなわち特殊な化学組成の附随水は、 Cl^- 濃度が主として 3~10 g/l のものであることがわかる。

つぎにこれら附随水の Cl^- 濃度と、地層との関係を求めてみよう。板谷実平氏によつて明らかなように、新潟

ガス田においては深層ほど Cl^- 濃度が大である。深層には Cl^- 濃度が大で、 Na^+/Cl^- の値も他の附随水よりは小さいが、海水値よりは大きく、まずまず一般性を備えた附随水が存在し、浅層には Cl^- 濃度は小さいが、 Na^+/Cl^- の値については一般性をもつ附随水も存在している。ところがこれらの一般性をもつた濃淡 2 附随水の胚胎する中間の層に、特殊な化学的性質をもつ附随水がサンドイッチ状に分布していることがわかるのである。この特殊な附随水の存在する層は、主として市街地の G4 および G5 層と呼ばれるものであつて、このように層位によつて特殊性が明瞭に区別されることは、注目に値することといえよう。

さてこのように Na^+/Cl^- の値を減少せしめる原因として、先にあげたもののうち、鉱床生成後の外的影響によつて組成の偏りをうけたとする場合を考えてみよう。

A) G4 および G5 層の地層および岩石等が異常に陽イオン吸着能が大で、 Na^+ を著しく吸着したものとするれば、附随水の Na^+/Cl^- の値は小さくなり得ようが、この場合には Na^+ より吸着され易い他の陽イオン Ca^{2+} 、 Mg^{2+} および K^+ 等が多量に溶存していることは不可解で

第4図 $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ の値からみた新潟ガス田塩水の特殊性 第5図 $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ の値からみた新潟ガス田塩水の特殊性

ある。すなわち第4図および第5図に示したように、一般の附随水に比べ新潟ガス田の $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ および $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ の値が著しく大きいということは、吸着現象によつて Na^+/Cl^- が減少したと説明することを困難にしているように考えられるが、なお今後粘土鉱物の吸着作用に関し一層の研究が必要といえるであろう。

B) この G4 および G5 層の附随水の特殊性は、 Na^+/Cl^- の値が著しく小さく、かつ $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ および K^+/Cl^- の値の大きい特殊な塩水が、G5 層以下の一般的性格の附随水に混合することによつて生じたと考えられないことはない。この場合混合作用に関与した塩水の性質は、第1図の AB 線上ないし三角形 AOB 内の Na^+/Cl^- の値が 0.85 より小さい範囲に位置を占めるようなものとなるであろう。混合作用の起つた時代

は、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} および K^+ 等がなお多く溶存することからして、余り古い時代ではないと考えられるであろう。

水素の同位元素組成より見た特殊性

いままで附随水に含有される化学成分の量比にもとづいて、新潟ガス田の附随水の特殊性を論じてきたが、次に附随水の水自体の特殊性を、水素の同位元素組成によつて検討してみよう。千谷利三氏等⁹⁾によつて新潟ガス田の附随水の重水素濃度が第1表にみるように測定されているが、同ガス田の附随水の重水素濃度は、内外の他地域の附随水と比較して著しく小さいことがわかる。

新潟ガス田が生成した当時の海水の水素の同位元素組成は、現在の海水のものとは変わらないと考えられるから、もし新潟ガス田が海成のものであるなら、附随水の同位元素組成は海水のそれにほぼ一致すべきであろうし、また淡水成ないし汽水成のものであつても、現在の淡水の組成に較べ、重水素が減少して第1表の数値が負となることはあり得ないであろう。内外の他地域の附随水の重水素の濃度が、ほとんど海水のそれに等しいのに較べ、新潟ガス田の附随水が特に軽い水素でできており、しかも河水よりも軽い負の値をもつということは、特に注目しな

第1表 新潟ガス田の附随水の重水素濃度 (dD*)

試料採取深度 (m)	温度 (°C)	dD
180	20	+0.29
460	24	-2.85
800	32	+0.93
1500		+0.34

$$* \text{dD} = \frac{\text{試料の D/H} - \text{東京水道水の D/H (0.0149)}}{0.0149} \times 100$$

くはならない特殊性といえるであろう。しかも軽い水素よりなる附随水が G4 ないし G5 層に相当する深度で測定されているということは、先の化学組成の問題と関連し、甚だ興味あることである。すなわち新潟ガス田

の附随水の特殊性は、軽い水素の濃度の多い水で、 Cl^- 成分を濃縮したものが、ガス鉱床生成後に G 4 層および G 5 層を経路として侵入したために生じたものとするのが最も考え易い。

結 語

以上のべたように新潟ガス田の附随水は、水自体の性質においても、溶存する成分の量比においても、他地域の附随水とは著しく性格を異にしたものといえる。その特殊性はガス鉱床が生成した後に、軽い水素の多い水で Cl^- 濃度の高い塩水——温泉水としてはきわめてありふれた性格であるが——によつて混合されたと考えれば説明のつくものである。

近時天然ガス採取に伴う問題がやかましいおり、新潟ガス田の附随水の示す鉱上の特殊性は、人工的な鉱床の破壊に先立つてすでに自然の変化が行われた、あるいは行われつつあることを示す事例として、甚だ興味あるものといえよう。

本論文の内容は筆者個人の私見であることをお断りしておく。

重水素の分析資料を提供された東京都立大学千谷利三教授・堀部純男助教授に御礼申上げるとともに、多くの点について討論をうけた地質調査所地球化学課、本島公司技官に感謝申上げる。

文 献

- 1) 伊田一善：新潟ガス田の地質，地調月報，Vol. 6, p. 327, 1955.
- 2) 板谷実平：新潟市内天然ガス付随水の化学的研究，日本化学雑誌，Vol. 78, p. 430, p. 434, p. 437, 1957, Vol. 79, p. 900, 1958, Vol. 80, p. 145, p. 359, 1959.
- 3) 兼子勝：本邦天然ガス鉱床の地質学的研究，地調報告，第 169 号，1956.
- 4) 本島公司，他：秋田市八橋油田の地化学調査報告，未発表.
- 5) 地質調査所資料.
- 6) 太秦康光，室住正世：温泉の化学的研究，日本化学雑誌，Vol. 77, p. 66, 1956.
- 7) 太秦康光，他：日本化学会第 8 年会発表資料.
- 8) 新潟県：天然ガス調査報告，1959.
- 9) 千谷利三・堀部純男・小森卓二・小早川美津子：第 1 回原子力シンポジウムその他，質量分析，Vol. 6, p. 27, 1956, Vol. 10, p. 40, 1958.